

ガラスの構造解析における INTERGLAD 構造データベースと重回帰分析の利用

¹ 岡山大学大学院環境学研究科 ² 岡山大学環境理工学部 ³ 岡山大学環境管理センター

石井 久美子¹, 恒岡 徹², 崎田 真一³, 紅野 安彦¹, 難波 徳郎¹

Application of INTERGLAD Database and Multiple Regression Analysis for Structural Study of Glasses Kumiko Ishii¹, Toru Tsuneoka², Shinichi Sakida³, Yasuhiko Benino¹, Tokuro Nanba¹

¹ Graduate School of Environmental Science, Okayama University,

² Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University,

³ Environmental Management Center, Okayama University

1 はじめに

国際ガラスデータベース (INTERGLAD) は、ガラスの組成と特性に関する情報を収録した優れたデータベースであるが、2009年にリリースされた Ver. 7 では新しい機能と改良が加えられ、ガラス構造研究の立場からも強力なツールとして利用されている。(Ver. 7 の特長の詳細については、本誌の製品紹介記事¹⁾や Web ページ²⁾を参照されたい。) なかでも、新たに組み込まれたガラス構造データベースは、IR、ラマン、NMR などの各種分析手法により得られるガラス構造情報を収録したものであり、これを活用することにより、従来の重回帰分析に基づく特性予測や組成設計が対象ガラスの構造やその変化を考慮した高度な予測設計手法へ発展する可能性がある。Ver. 7 の特性予測機能では多次式重回帰分析が利用できるようになり、分析の予測精度の向上が期待される。また、製品紹介記事¹⁾では紹介されていないが、

Ver. 7 の新しい機能として各種分析手法で得られたスペクトル図 (生データ) の収録も可能となっている。ガラスの特性情報と比較して、ガラス構造に関する情報は二次的な情報であることが多く、分析により直接得られる生データの解釈に依存することも少なくない。構造データベースの利用者は必要に応じてスペクトル図を参照し、記録された分析条件等に基づいて結果の解釈を再確認することが可能となっている。(ただし、現時点ではスペクトル図の収録は限定されている。)

当研究グループでは、主な研究内容の1つとしてガラス構造の解明を目的とした X 線光電子分光法 (XPS) を利用した実験を行ってきた。XPS は、固体表面の構成元素や原子の化学結合状態を分析評価する表面分析法の一種であり、物質表面に単色化した X 線を照射することで放出される光電子の運動エネルギーから被占準位の束縛エネルギーを求め、その数から状態密度を求めるという手法である。XPS スペクトルのピーク強度からは、構成元素の定性や定量を行うことができ、ピーク位置 (化学シフト) から元素の酸化数や配位数などのガラス構造と密接に関連した化学結合状態に関する情報

〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1

TEL 086-251-8896

FAX 086-251-8910

E-mail: tokuro_n@cc.okayama-u.ac.jp

を得ることができる。絶縁体であるガラス試料では測定表面の帯電制御が困難であるが、種々のガラス系を対象とした精度の高いXPS測定の方法を確立し、多様なガラス系にこの分析を適用した³⁾。既報のものを含めて、当研究グループ内にはこれらの構造解析結果に関する蓄積があり、データベース化による利用価値が高いと判断した。本稿では、主としてボロシリケートガラスのXPSおよび¹¹B MAS NMR分析結果について、INTERGLAD構造データベースの構築から重回帰分析による利用を紹介する。

2 構造データベースへの登録

前述の通り、INTERGLAD Ver. 7には特性データベースと構造データベースの2種類のデータベースが存在する。この内、構造データベースでは、ガラスの分光・回折スペクトルとスペクトル中のピーク位置や幅などの一次的な情報に加えて、原子間距離や配位数、架橋・非架橋酸素の割合などの解析結果についても登録されており、ユーザーデータとして追加登録することが可能である。本研究では、測定値の取り扱いなどによる誤差を揃えるために、INTERGLADに登録済みのデータを用いるのではなく、当研究グループにて測定された生データ(XPSスペクトル)とその数値処理の結果を構造データベースに登録した。(図1は、IN-

TERGLAD.GSによる構造データ入力画面)

ガラス組成ごとにXPS構造情報として登録したのは、以下の通りである。

- ・XPSスペクトル(ワイドスキャン)
- ・内殻XPSスペクトル(各構成元素のナロースキャン)
- ピーク分離結果: ピーク位置, 半値幅, ピーク面積比(O 1sでのBO/NBO比)
- ・価電子帯XPSスペクトル

また、¹¹B MAS-NMRの構造情報としては、スペクトルのピーク分離に基づく4配位ホウ素のピーク面積の割合 N_4 を登録した。ガラス組成と構造情報の他には、測定時に関わる情報として測定日付, 測定者名, 測定条件等が含まれる。本稿執筆時点で、構造データベースにはXPSで700組成以上、NMRではボロシリケート系ガラスを中心に300組成以上のデータについて登録が完了している。

登録された構造データはINTERGLADの検索機能を用いて読み出し、閲覧することが可能である。図2に構造データの検索結果の構造詳細画面、また、図3にワイドスキャンXPSのスペクトル表示の画面を示した。このようにユーザーデータとして登録された構造データについても、INTERGLADに収録されたデータと同様にガラス組成や作製条件, 測定条件, 構

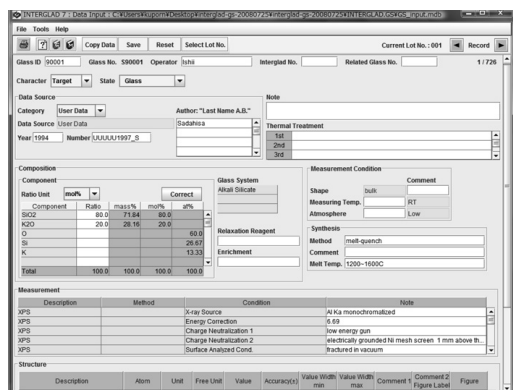


図1 構造データ入力画面

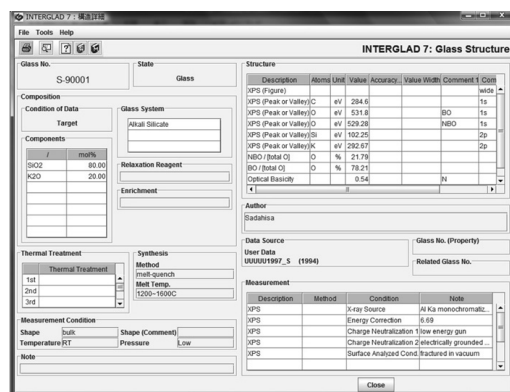


図2 XPS構造データの検索結果の構造詳細画面(20 K₂O-80 SiO₂ガラスの例)

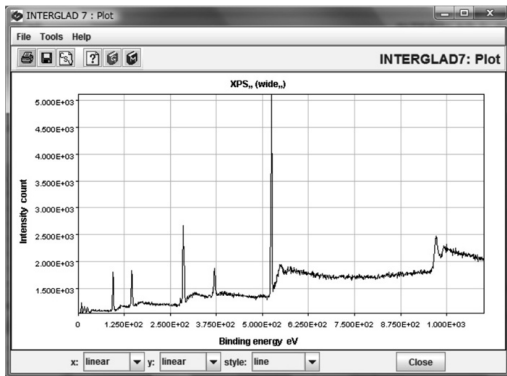


図3 XPS スペクトル図の表示 (20 K₂O-80 SiO₂ ガラスの例)

造データの数値情報の取り扱いが可能となる。

3 INTERGLAD の重回帰分析

INTERGLAD は重回帰分析の機能を持っており、ガラス組成から特性値の予測、目的の特性値を有するガラスの組成を予測することができる。しかし、重回帰分析の対象として取り扱うことができるのは特性データベースに登録されたデータのみであり、構造データベースに登録したデータを用いて回帰分析を行うことはできない。現時点でこの問題を回避するために、構造データベースに登録した構造情報を特性データベースに再登録したが、収録構造データが充実した将来のINTERGLADでは構造データによる回帰分析が可能になることを期待する。次式に示した多次重回帰式を用いて、登録した構造データの重回帰分析を行った。

$$y = \sum_i a_i x_i + \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j + \sum_i \sum_j \sum_k a_{ijk} x_i x_j x_k + a_{\text{other}} x_{\text{other}}$$

$$x_{\text{other}} = 1 - \sum_i x_i$$

ここで、 y は目的変数と呼ばれ、分析対象となるガラスの特性値や構造の数値データである。 x_i は説明変数と呼ばれ、ここでは i 番目のガラス構成成分の割合を用いる。 a_i は回帰変数と呼ばれ、回帰分析では計算値が実測値に最も近くなるように a_i の最適化を行う。上式の第2

項と第3項はそれぞれ二次および三次の相互作用項と呼ばれ、本来独立である説明変数の間に相互作用がある場合に用いられる。以下に示す回帰分析結果で、一次重回帰分析は相互作用項を用いない場合を指し、三次重回帰分析は三次の相互作用項まで含めた回帰分析を指す。

構造データである O 1s 束縛エネルギーを目的変数として、一次および三次の重回帰分析結果を図4と図5にそれぞれ示した。O 1s スベ

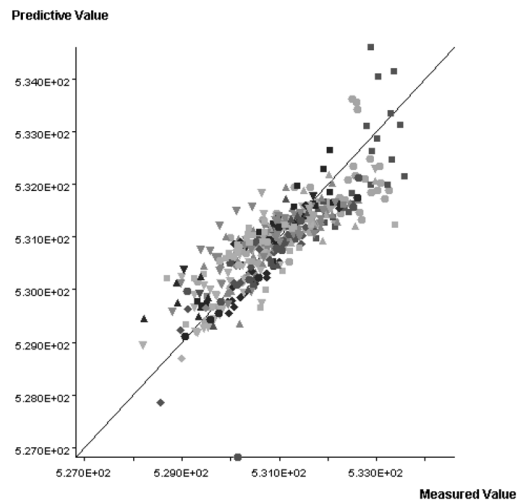


図4 O 1s 束縛エネルギーの一次重回帰分析結果

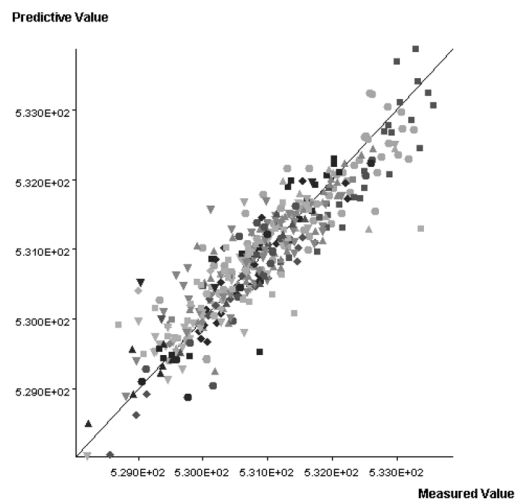
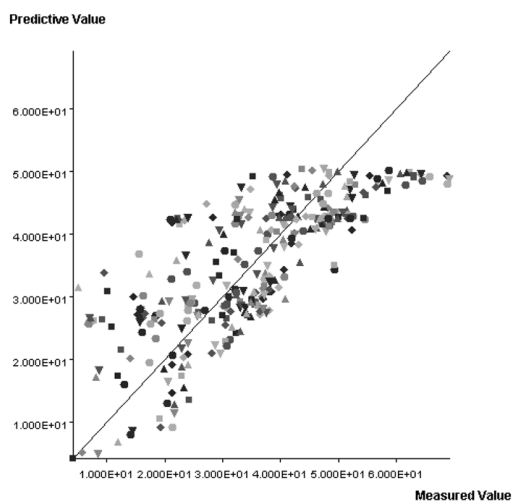


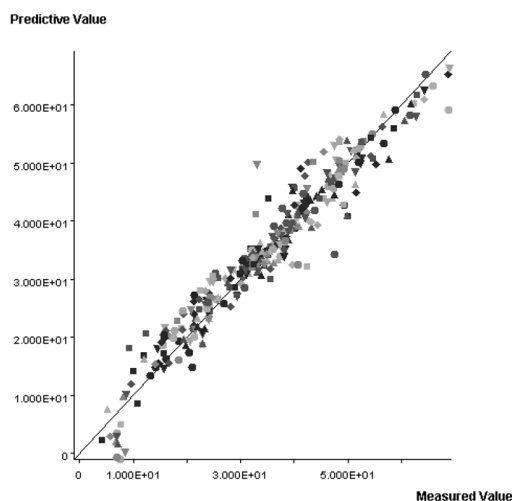
図5 O 1s 束縛エネルギーの三次重回帰分析結果

図6 4配位ホウ素の分率 N_4 の一次重回帰分析結果

クトルでは架橋酸素と非架橋酸素の成分にピークを分離することができるが、ここでの重回帰分析ではO 1sスペクトルの面積重心の値を対象とした。図中の直線は実測値と予測値が等しくなる点を結んだものである。プロット点はこの直線の近辺に集中しているが、一次重回帰分析では、図中の直線に沿ってS字形にプロット点分布しているように見える。一方、三次重回帰分析ではプロット点の分布の直線性が高くなっていることが分かる。相関係数 R^2 は一次重回帰分析の場合0.6934、三次重回帰分析の場合0.8251となっており、三次重回帰分析の方がより予測精度が高くなっていると言える。

図6および図7は、同様に4配位ホウ素の分率 N_4 について一次および三次の重回帰分析を行った結果である。一次重回帰分析では直線から遠く離れた位置にプロット点が多く見られ、 N_4 の予測値が50%で頭打ちになっていることが分かる。三次重回帰分析では相関係数が0.9386まで向上し、O 1s束縛エネルギーの場合よりもさらに高い予測精度が達成されていると言える。

筆者の研究グループでは過去に、O 1s束縛

図7 4配位ホウ素の分率 N_4 の三次重回帰分析結果

エネルギーをガラスを構成する元素の分率の線形結合で表現することができることを報告している⁴⁾。このため、O 1s束縛エネルギーについては一次重回帰分析でも高い相関が得られると予測していたが、実際には上に示したように三次重回帰分析を用いることによって相関性の大幅な向上が見られた。また、4配位ホウ素の割合 N_4 については、ガラス組成に対して N_4 値が極大を示し、ガラス組成の線形結合、つまり一次重回帰分析では N_4 値の再現は困難であることが当初から予想された。筆者の研究グループでは、組成の代わりに塩基度を説明変数に用いることによって高い精度で4配位ホウ素の割合を予測することができることを報告している⁵⁾。今回得られた結果から、ガラス組成を説明変数として用いた場合でも N_4 値を高い精度で予測可能であることが示され、三次重回帰分析の高い有効性を確認することができた。

4 まとめ

INTERGLADの新しい機能を利用して、ボロシリケートガラスに関する構造データベースの構築とそのデータを利用した重回帰分析について紹介した。構造データベースでは、XPS

やNMRをはじめ各種構造情報をユーザーデータとして登録することが可能であり、これまでに測定された分析結果を可読状態で蓄積することが可能になるだけでなく、今後のガラス構造研究において有効に利用されると考えられる。また、構造データの利用として重回帰分析の例を示したが、精度の高い多次の回帰式を導くことができ、二次および三次の相互作用項の理解を含めた研究の進展に向けて、INTERGLADの機能向上、データの蓄積、利用の更なる拡大を期待する。

謝辞

ガラス構造データの入力および登録では、ニューガラスフォーラムとみずほ情報総研の開発によるINTERGLAD.GSを使用させて頂きましたことをここに感謝します。

参考文献

- 1) 鈴木恵一朗, NEW GLASS 25 (1), 61–67 (2010).
- 2) http://www.newglass.jp/interglad_n/
- 3) 松本修治, 岡山大学大学院博士論文 (1998).
- 4) T. Nanba, Y. Miura, S. Sakida, J. Ceram. Soc. Jpn. 113, 44–50 (2005).
- 5) Y. Tanaka, S. Sakida, Y. Benino, T. Nanba, Y. Miura, Phys. Chem. Glasses 50, 289–293 (2009).